

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06130657  
PUBLICATION DATE : 13-05-94

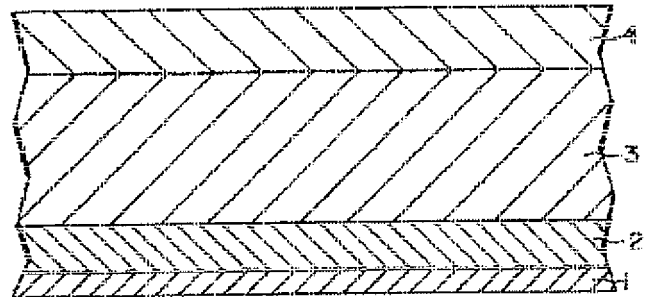
APPLICATION DATE : 20-08-91  
APPLICATION NUMBER : 03208325

APPLICANT : NITTO CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : KOYANAGI SEIYA;

INT.CL. : G03F 7/004 C09K 3/16 G03F 7/09  
H05F 1/02

TITLE : DRY FILM RESIST



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent deposition of foreign matter such as dust on a base film due to electrostatic effect by forming an antistatic layer consisting of tetracyanoquinodimethane complex (TCNQ complex) on the surface of the base film.

CONSTITUTION: A resist layer 3 is formed on a base film 2 and further a cover film 4 is formed thereon. On the opposite surface of the base film 2, an antistatic layer 1 consisting of TCNQ complex is formed. This antistatic layer 1 consists of 0.5-80wt.% TCNQ complex and 99.5-20wt.% transparent resin and has 0.05-0.5 $\mu$ m thickness and  $10^5$ - $10^8\Omega/\text{cm}^2$  surface resistance. This antistatic layer 1 is formed by dissolving a TCNQ complex and transparent resin in a solvent, applying the soln. on the other surface of the base film, and then drying. The TCNQ complex to form the antistatic layer 1 gives excellent antistatic effect without decrease of the effect even in a low humidity environment.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-130657

(43)公開日 平成6年(1994)5月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 1 2			
C 0 9 K 3/16	1 0 5			
G 0 3 F 7/09				
H 0 5 F 1/02		K 7028-5G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-208325  
 (22)出願日 平成3年(1991)8月20日

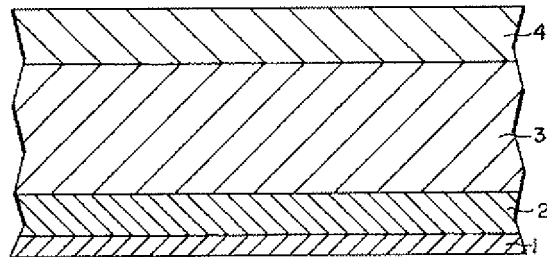
(71)出願人 000006035  
 三菱レイヨン株式会社  
 東京都中央区京橋2丁目3番19号  
 (71)出願人 000003953  
 日東化学工業株式会社  
 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号  
 (72)発明者 土肥 俊一  
 神奈川県横浜市戸塚区鳥が丘25-23  
 (72)発明者 小柳 精也  
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
 ン株式会社中央研究所内  
 (74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 ドライフィルムレジスト

(57)【要約】

【構成】 ベースフィルム2の一面上にレジスト層3が形成され、さらにその上面にカバーフィルム4が積層されてなるドライフィルムレジストの、ベースフィルム2の他面上に、テトラシアノキノジメタン錯体からなる帯電防止層1を形成する。

【効果】 静電気の作用によってベースフィルムの表面にごみやほこりなどが引きつけられ、付着するのを防止して、異物付着によるパターン不整を防止し、品質の安定化を図ることができる。低湿度に調湿された環境下においても優れた帯電効果を得ることができる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベースフィルムの一面上に、レジスト層が形成され、さらにその上面にカバーフィルムが積層されたドライフィルムレジストであって、ベースフィルムの他面上にテトラシアノキノジメタン錯体からなる帯電防止層が形成されたことを特徴とするドライフィルムレジスト。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はホトリソグラフのレジストプロセスに用いられるドライフィルムレジストに関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 従来より、レジストプロセスのレジスト材料としてドライフィルムレジストが用いられている。一般にこのドライフィルムレジストは、ポリエチレンテレフタレートなどのベースフィルムの上面に、熱可塑性重合体と分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体と光重合開始剤を必須成分とするレジスト層が形成され、さらにその上面にポリエチレンなどのカバーフィルムが積層された構成となっている。

【0003】 具体的にレジストプロセスの概略について述べると、まずこのドライフィルムレジストのカバーフィルムを剥離しながら、レジスト層を加工しようとする基板の一面にベースフィルムが最上層となるように貼着する。次いで所望のパターンを有するホトマスクを介して上記ドライフィルムレジストに紫外線を照射し、パターンに対応してレジスト層の一部を光硬化させ、残部のレジスト層を未硬化状態のままとする。この後、有機溶剤、アルカリ水溶液などの現像液を用い、未硬化部分のレジスト層を溶解除去するとともに、光硬化されたレジスト層の部分を残す。このようにして基板上に所望のパターンの硬化レジスト層を形成することができる。

【0004】 ところがこのドライフィルムレジストに異物が付着すると露光の際に正確なパターン転写が行なわれず、パターン不整が生じる。そのため、ドライフィルムレジストの使用にあたっては、異物の付着を防止するためにクリーンルーム内で行なわれ、通常このクリーンルーム内は相対湿度50%以下の低湿度に調湿されている。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ドライフィルムレジストのベースフィルムは帯電しやすく、静電気的作用によってごみやほこりなどの微小な異物を引きつけるため、クリーンルーム内においても異物の付着が発生し、特に、ロールからの引剥しの際、およびカバーフィルムを剥離する際には激しく帯電し、異物の付着が一層大きくなるという問題があった。そしてこれらの異物が付着した場合には清掃用具を用いて除去しなければならず、煩雑な手間を要するものであった。

【0006】 この発明は前記事情に鑑みてなされたもので、静電気的作用によって、ベースフィルムにごみやほこりなどの異物が付着するのを防止できるようにしたドライフィルムレジストに関する。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】 この発明のドライフィルムレジストは、ベースフィルムの表面にテトラシアノキノジメタン錯体からなる帯電防止層を形成したことを前記課題の解決手段とした。

##### 【0008】

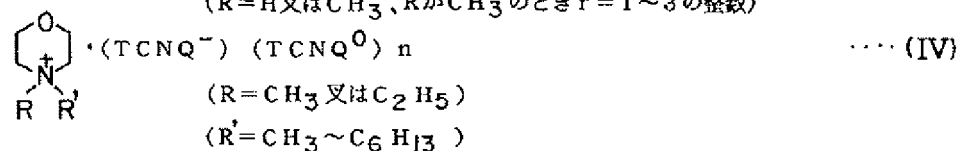
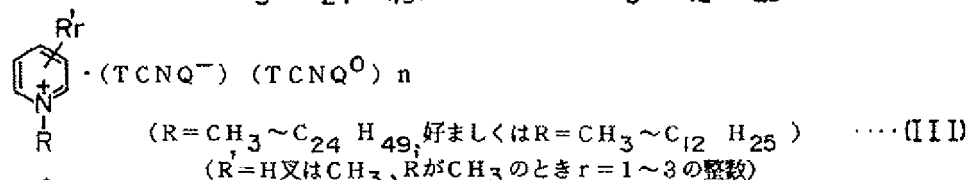
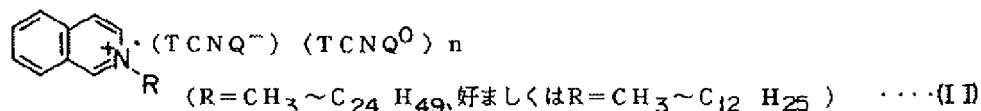
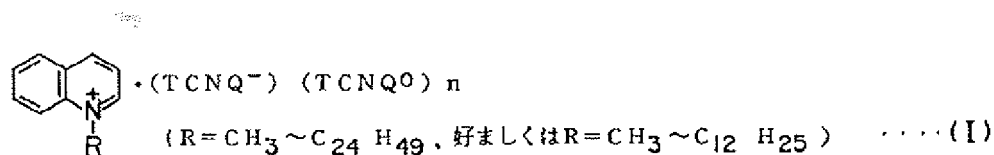
【実施例】 以下、この発明を詳しく説明する。図1は本発明のドライフィルムレジストの一実施例を示したものである。

【0009】 このドライフィルムレジストは、ベースフィルム2の一面上にレジスト層3が形成されるとともに、他面上には帯電防止層1が形成されている。また上記レジスト層3の上面にはカバーフィルム4が積層された構成となっている。

【0010】 本発明の帯電防止層1はテトラシアノキノジメタン錯体0.5~80重量%および透明樹脂99.5~20重量%からなり、厚さ0.05~0.5 $\mu$ mで $10^5 \sim 10^8 \Omega / \text{cm}^2$ の表面抵抗を有するものである。この帯電防止層1はテトラシアノキノジメタン錯体（以下TCNQ錯体と略記する）と透明樹脂を溶媒に溶かし、ベースフィルムの方の表面にコーティングし、乾燥させて形成することを特色とする。具体的には、上記TCNQ錯体は下記一般式（I）～（IV）で示される化合物の少なくとも1種類、あるいは数種類の混合物が用いられる。

##### 【0011】

##### 【化1】



(n は 2 以下の整数)

【0012】また上記透明樹脂は、TCNQ 錯体との相溶性の観点からスチレン、酢酸ビニル、ブチラール、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類の重合体または共重合体、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミドおよびポリエステル樹脂から選ばれた少なくとも 1 種が用いられる。

【0013】また溶剤としては、透明樹脂および TCNQ 錯体に対する溶解性の面から、ケトン系、エーテル系、エステル系、ニトリル系等の有機溶媒が用いられる。具体的には、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、アセトニトリルなどから選ばれた少なくとも 1 種を使用することができる。溶剤は市販品をそのまま使用することもできるが、蒸留、膜分離などの方法を用いて精製したものを用いるのがより好ましい。

【0014】レジスト層 3 を形成するフォトレジストは特に限定されず、熱可塑性重合体と分子中に少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体と光重合開始剤を必須成分とするものが用いられる。

【0015】上記熱可塑性重合体は使用する現像液に可溶であるかまたは膨潤するものであれば種々のものを使用できる。具体例としては、1, 1, 1 トリクロロエタンを現像液とするフォトレジストの場合、ポリメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体が用いられる。メタクリル酸メチルと共重合するのに使用される単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル(アクリル酸エチルまたはメタクリル酸エチルの意、以下同様)、(メタ)ア

クリル酸 n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 t-ブチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸エステル、スチレンなどがあげられる。一方、炭酸ナトリウム等のアルカリ希薄溶液を現像液とするフォトレジストの場合は、前記の(メタ)アクリル酸エステルまたはスチレン等とアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボン酸との共重合体などが用いられる。これらの熱可塑性重合体は、ドライフィルムレジスト組成中、45 ~ 75 重量%の範囲で使用される。

【0016】また、上記分子中に少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多価アルコールのアクリレートエステルやエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリルアミド等があげられ、これらは 1 種またはそれ以上併用して、25 ~ 50 重量%の範囲で使用される。

【0017】また上記光重合開始剤は公知の、例えばベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、チオキサントン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルケタール類等があげられ、これらは 1 種または 2 種以上を併用でき

る。光重合開始剤の使用量はコスト、パターンの仕上がり具合、あるいは解像度等の点から0.1～10重量%である。また、必要に応じて染料、顔料、密着促進剤、難燃剤、可塑剤、熱重合禁止剤、充填剤等を添加することもできる。

【0018】本発明のドライフィルムレジストは次のようにして得ることができる。まず、TCNQ錯体を含む透明樹脂をケトン系などの有機溶剤に溶解し、その溶液をポリエチレンテレフタレートなどからなるベースフィルム2の一方の表面にコーティングした後、乾燥させて帯電防止層1を形成する。次いで、熱可塑性重合体、架橋性単量体および光重合開始剤等を混練し、これを上記ベースフィルム2の他方の表面に流延または積層した後乾燥させてレジスト層3を形成する。この時レジスト層3の厚さは25～80 $\mu\text{m}$ の範囲で適宜設定される。次いでこのレジスト層3の上面にポリエチレンなどからなるカバーフィルム4を積層する。

【0019】このようにして得られたドライフィルムレジストはそのベースフィルム2が帯電することなく、ごみやほこりなどの異物が引きつけられ、付着する恐れがないものである。また帯電防止層1を形成するTCNQ錯体は低湿度の環境下でも帯電防止効果が低下することがなく、したがって低湿度に調湿されたクリーンルーム内においても、優れた帯電防止効果を得ることができる。これに対し、一般の界面活性剤を主体とする帯電防止剤では、比較的多湿の条件では良好な帯電防止効果を発揮するが、低湿度となると急激に帯電防止効果が低下し、低湿度の環境下では、目的とする帯電防止効果が得られなくなる。以下、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。

【0020】（実施例）厚さ20 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムからなるベースフィルム2の一方の表面に、*n*-ブチルイソキノリウムTCNQ錯体5部と、ダイアロンER-1002（三菱レイヨン株式会社製）5部をシクロヘキサノン100部に溶解した溶液を塗布、乾燥して、厚さ約0.1 $\mu\text{m}$ の帯電防止層1を形成した。次いで、このベースフィルム2の他方の表面に、ポリメタクリル酸メチルとポリエチレングリコールアクリレートとベンゾフェノンとを主体とする厚さ50

$\mu\text{m}$ のレジスト層3を形成し、このレジスト層3上に厚さ25 $\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムのカバーフィルム4を積層して、ロール状に巻取り、本発明のドライフィルムレジストを得た。このドライフィルムレジストを相対湿度40 $\pm$ 2%、温度20 $\pm$ 2℃のクリーンルーム内において、ロールから引剥し、さらにカバーフィルム4を一気に剥離し、ベースフィルム2の帯電量を測定したところ、0.6 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 以下であり、ほこりなどの異物の付着は一切認められなかった。また、ベースフィルムに30秒間10KVの電圧を印加した後、半減期を測定したところ1sec以下であった。

【0021】（比較例）上記実施例において、帯電防止層1を設けなかった以外は同様にして、ドライフィルムレジストを製造した。このドライフィルムレジストに対して、実施例と同様にして帯電量を測定したところ10 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ であり、ベースフィルムの一部にほこりの付着が認められた。また、同様にベースフィルムの半減期を測定したところ120sec以上であった。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、この発明のドライフィルムレジストは使用時に最外層となるベースフィルム上に帯電防止層が形成されたものである。したがって静電気的作用によってごみやほこりなどの異物がドライフィルムレジストの表面に付着するのを防止し、従来、清掃用具を用いて行なわれていた異物除去のための作業を省くことができる。また、異物付着によるパターン不整が防止され、品質が安定する。また上記帯電防止層は低湿度の環境下でもその帯電防止効果が低下しないTCNQ錯体からなるものである。したがって低湿度に調湿されたクリーンルーム内においても、優れた帯電防止効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のドライフィルムレジストの一実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 帯電防止層
- 2 ベースフィルム
- 3 レジスト層
- 4 カバーフィルム

【図1】

